

Doppel



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 04 425 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 04 425.8
㉑ Anmeldetag: 10. 2. 95
㉒ Offenlegungstag: 14. 8. 96

⑤ Int. Cl.⁸:
C 09 J 123/20
C 09 J 123/00
C 09 J 151/00
C 09 J 5/06
// C 09 J 157/02,
193/00, 121/00,
153/00, 175/04,
167/02, 177/00, 11/06,
11/04

DE 195 04 425 A 1

⑦ Anmelder:
Hella KG Hueck & Co, 59557 Lippstadt, DE

⑦ Erfinder:
Schmidt, Stephan, 59557 Lippstadt, DE

⑤ Entgegenhaltungen:
US 48 57 594 A

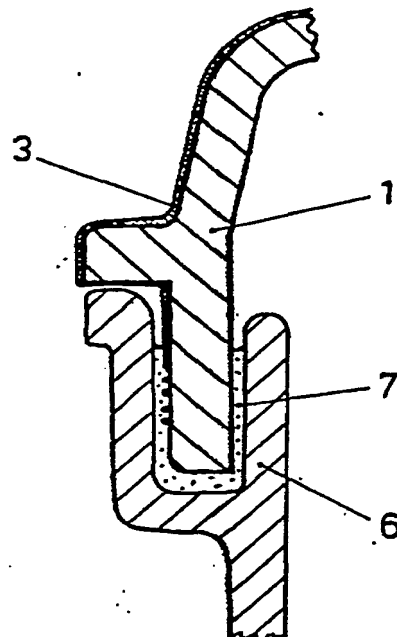
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Heißschmelzklebstoffe für Fahrzeugleuchten und Fahrzeugscheinwerfer

⑦ Gegenstand der Erfindung sind Heißschmelzklebstoffe zum Verbinden von glasartigen Kunststoffmaterialien mit thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoffmaterialien sowie deren Anwendung zum Verbinden von Lichtscheiben mit Lampengehäusen von Fahrzeugleuchten oder Fahrzeugscheinwerfern sowie die unter Verwendung der Heißschmelzklebstoffe hergestellten Fahrzeugleuchten oder Fahrzeugscheinwerfer.

Die erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoffe enthalten:

- a) 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, gegebenenfalls gefropfte thermoplastische Elastomere,
- b) 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, gegebenenfalls gefropfte α -Polyolefine,
- c) 5 bis 45 Gew.-%, insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, Klebharze und
- d) 5 bis 55 Gew.-%, insbesondere 15 bis 45 Gew.-%, Polyisobutylene.



DE 195 04 425 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06. 96 602 033/195

14/28

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Heißschmelzklebstoffe zum Verbinden von glasartigen Kunststoffmaterialien mit thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoffmaterialien sowie deren Anwendung zum Verbinden von Lichtscheiben mit Lampengehäusen von Fahrzeugleuchten oder Fahrzeugscheinwerfern sowie die unter Verwendung der Heißschmelzklebstoffe hergestellten Fahrzeugleuchten oder Fahrzeugscheinwerfer.

Heißschmelzklebstoffe gehören zu den physikalisch abbindenden Klebstoffarten, die sich meist ohne chemische Vernetzung oder Ablüften von Lösungsmitteln nur aufgrund eines Erstarrungsvorgangs mit fallender Temperatur verfestigen. Reaktive Heißschmelzklebstoffe binden nach der Montage ab und erhalten ihre Endfestigkeit durch eine nachfolgend ablaufende chemische Reaktion (Vernetzung).

Gegenüber chemisch reagierenden und Lösemittel-haltigen Klebstoffen weisen Heißschmelzklebstoffe einige Vorteile auf:

- Abwesenheit von Lösungsmitteln oder Monomeren, daher nur geringe Anforderungen an Umwelt- und Arbeitsschutz,
- keine Dosier- und Mischfehler durch Maschinenfehler oder das Personal möglich,
- sehr kurze Abbindezeiten, wenige Sekunden bis ca. eine Minute und
- thermisch lösbare Fügung.

Hieraus resultieren jedoch auch einige grundsätzliche Nachteile:

- Neigung zum Kriechen, vor allem bei erhöhter Temperatur und statischer Dauerbelastung,
- Wärmebelastung der Fügepartner bei der Applikation der Heißschmelzklebstoffe,
- relativ geringe Temperaturstandfestigkeit gegenüber chemisch vernetzenden Systemen und
- notwendige Bereitstellung von geeigneten Aufschmelzanlagen, wobei die Verarbeitungsviskositäten von Heißschmelzklebstoffen in der Regel wesentlich höher sind, als die von Zwei-Komponenten- oder Lösemittel-haltigen Klebesystemen.

Im Stand der Technik bekannte Heißschmelzklebstoffe bestehen überwiegend aus den Materialien Polyamid, gesättigten Polyestern bzw. Polyurethanen und Ethylen-Vinylacetatcopolymeren. In der Abdichtungs- und Montagetechnik findet man darüber hinaus häufig unpolare Butyl-Dichtungsmassen. Diese Systeme setzen sich im allgemeinen zusammen aus klebrigmachenden Harzen, Rückgratpolymeren, Flexibilisatoren, Füllstoffen, Stabilisatoren und Haftungsvermittlern.

Das Aufschmelzverhalten ist in der Regel nicht scharf auf einen engen Temperaturbereich begrenzt, sondern umfaßt einen Schmelzbereich von 20 bis 100°C Temperaturdifferenz. Um diesen Betrag unterscheiden sich dann auch mindestens die maximale Gebrauchs- von der minimalen Auftragstemperatur.

Um speziell gewünschte Eigenschaften zu erreichen, müssen speziell geeignete Bestandteile mit recht unterschiedlichen Schmelz- und/oder Erweichungsbereichen, unterschiedlichen Molekulargewichten und teilweise kritischer Verträglichkeit miteinander zu einem möglichst homogenen Heißschmelzklebstoff vermischt werden.

Da es sich auch im Stand der Technik teilweise um Polymere mit Molekulargewichten um $10^6 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ handelt, müssen hohe Scherkräfte beim Mischen wirksam werden. Um die höher molekularen Polymere bei diesem Vorgang zu schonen und allgemein Lösungsprozesse zu beschleunigen, werden bekanntermaßen die Stoffe bei erhöhter Temperatur in einem geeigneten Mischgerät ineinander eingearbeitet. Dabei kann es sich beispielsweise um einen Zwiwellenknetzer handeln in dem der Heißschmelzklebstoff bei etwa 100 bis 200°C, üblicherweise 120 bis 160°C gemischt wird. Beispielhaft für den sehr umfangreichen Stand der Technik wird auf die US-4 857 594-A hingewiesen, die einen Heißschmelzklebstoff beschreibt, der insbesondere geeignet ist, Polyolefinformkörper mit sich selbst oder anderen Polyolefinformkörpern sowie anderen Nichtpolyolefinformkörpern zu verbinden. Dieser Heißschmelzklebstoff besteht aus

(A) 60 bis 100 Gew.-% einer Mischung bestehend aus einem amorphen Polypropylen, einem Blockcopolymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol-Ethylen/Buten-1-Blockcopolymeren und Styrol-Ethylen/Propylen-Blockcopolymeren und einem klebrig machenden Kohlenwasserstoffharz, wobei das amorphe Polypropylen eine Kristallinität von weniger als 10 Gew.-% und ein Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 50 000 aufweist und das Kohlenwasserstoffharz einen Ring- und Kugelerweichungspunkt im Bereich von etwa 100 bis 150°C aufweist, wobei die Komponenten in den folgenden relativen Mengen vorhanden sind:

amorphes Polypropylen	5 bis 95 Gew.-%,
Blockcopolymer	2,5 bis 40 Gew.-%,
Kohlenwasserstoffharz	2,5 bis 55 Gew.-%

und

(B) 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des fertigen Heißschmelzklebstoffes eines Antioxidationsmittels und

(C) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der fertigen Klebstoff Zusammensetzung einer Verbindung oder einer Mischung von Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem isotaktischen Polypropylen, Ethylen-Propylenocopolymeren, Paraffin und mikrokristallinen Wachsen, Fischer-Tropsch-

Wachsen, niedermolekulargewichtigen Polybutenen, Polyisobutylen, niedermolekulargewichtigen Polyethylenen, Polyethylen mit niedriger Dichte und Prozeßölen.

In US-4 783 504-A wird ein lösungsmittelfreier Heißschmelzklebstoff beschrieben, der unter anderem zum Versiegeln von Isolierglas oder Fahrzeugscheinwerfern mit Glasstreuscheibe geeignet sein soll. Die Zusammensetzung umfaßt (a) 100 Gew.-Teile einer Silan-funktionalisierten Polymerkomponente und (b) eine gewisse Menge einer damit kompatiblen Mittelblockkomponente zur Steuerung der Glasübergangstemperatur. Dabei wird das Silanfunktionalisierte Polymere eingesetzt, um die Glashaftung zu erreichen.

Streuscheiben und Lichtscheiben aus glasartigen Kunststoffmaterialien werden im Stand der Technik mit Lampengehäusen in der Regel mit Dichtungsmaterialien und mechanischer Fixierung durch Klammern miteinander verbunden. Zuvor wird die Streuscheibe oder Lichtscheibe mit einer Kratzfestausrüstung, insbesondere durch Aufspritzen und nachfolgende Härtung unter UV-Belichtung, ausgestattet.

Die im Stand der Technik vorgeschlagenen Dichtungsmaterialien zur Abdichtung des Zwischenraums zwischen Lampengehäuse und Kunststoffscheibe machten die mechanische Fixierung der Streuscheibe oder Lichtscheibe, beispielsweise durch Klammern erforderlich, um eine dauerhafte paßgenaue Positionierung während des Gebrauches des Fahrzeuges zu gewährleisten.

Dementsprechend besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung von Heißschmelzklebstoffen zum Verbinden von glasartigen Kunststoffmaterialien mit thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoffmaterialien.

Die vorstehend genannte Aufgabe wird in einer ersten Ausführungsform gelöst durch Heißschmelzklebstoffe zum Verbinden von glasartigen Kunststoffmaterialien mit thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoffmaterialien enthaltend:

- a) 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, gegebenenfalls gepfropfte thermoplastische Elastomere,
- b) 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, gegebenenfalls gepfropfte α -Polyolefine
- c) 5 bis 45 Gew.-%, insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, Klebharze und
- d) 5 bis 55 Gew.-%, insbesondere 15 bis 45 Gew.-%, Polyisobutylene.

Die erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoffe können in Kartuschen oder Faß-ähnlichen Gebinden wie auch als offene Blockware konfektioniert werden. Bei der Verwendung von Kartuschen wird häufig der gesamte Klebstoff erhitzt und mittels eines Handauftragegeräts verarbeitet. Bei größeren Faß-ähnlichen Gebinden wird in einer stationären Anlage ein beheizter Stempel mit Abnahme- und Förderleitung auf die Heißschmelzklebstoffoberfläche gesetzt und nur aus dem Oberflächenbereich abgenommen. Dabei wird nur ein Teil des Heißschmelzklebstoffs erwärmt. Da der Heißschmelzklebstoff dabei zwangsgefördert wird, bestehen bei dieser Art von Auftragetechnik keine hohen Anforderungen an dessen Fließcharakteristik.

Zum anderen kann auf diese aufwendige Bereitstellung des Schmelzklebstoffs zugunsten offener Blockware gegebenenfalls mit Abhäsiervpapier als Trennlage verzichtet werden, indem Tankschmelzanlagen verwendet werden. Hierbei werden Heißschmelzklebstoffblöcke in einen beheizten Tank gegeben und die Schmelze wird an der untenliegenden Abnahmeöffnung über eine Pumpe der Auftragsdüse zugeführt.

Bei dieser Art der Bereitstellung der Heißschmelzklebstoffschmelze zur Förderung, Dosierung und Auftragung auf die Substrate werden höhere Anforderungen an die Förder- und Fließcharakteristik des Heißschmelzklebstoffes gestellt. Im Vergleich zu herkömmlichen Heißschmelzklebstoffen ist die Förderbarkeit der erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoffe von besonderer Bedeutung.

Insbesondere durch die Wahl der hochmolekularen Anteile wird die Fließfähigkeit des Heißschmelzklebstoffes bestimmt. Setzt man beispielsweise nur niedermolekulare und minimale Anteile von hochmolekularen Stoffen ein, so ist keine ausreichende kohäsive Festigkeit zu erreichen.

Darüber hinaus sind bei der Reversionsfähigkeit der erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoffe gegenüber dem Stand der Technik bedeutende Unterschiede zu erkennen. Neben dem, mehr auf physikalischen Effekten beruhenden Abbinden von Heißschmelzklebstoffen besteht naturgemäß die Möglichkeit, diese Effekte mit einer chemischen Nachvernetzung zu kombinieren.

Ein Ersatz von thermoplastischen Elastomeren durch vernetzten Butylkautschuk verursacht keine so hohe Reversionsfähigkeit, obwohl mit derartigen Polymeren auch ein gut-fließfähiger Heißschmelzklebstoff realisierbar ist.

Insbesondere der Versagensmechanismus, also ko- oder adhäsives Versagen ist erfindungsgemäß von besonderer Bedeutung. Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung wird ein kohäsiver Versagensmechanismus bei maximalen Werten für die Zug- und Anreißfestigkeit erhalten. Für die Kälteflexibilität sind hohe Gehalte an Polyisobutylen erforderlich. Erfindungsgemäß zeigt sich, daß besonders durch die Modifizierung mit Kohlenwasserstoffharzen die hervorragenden Werte der Haftung zu allen zu verklebenden Substraten in Kombination der Rohstoffe miteinander erreicht werden konnten. Die gute Haftung zum thermoplastischen Material wird vor allem durch α -Polyolefine, besonders durch Maleinsäureanhydrid-gepfropfte α -Polyolefine erreicht. Hierbei ist vor allem der Umstand, daß die Substrate im spritzfrischem Zustand ohne besondere Zusatzbehandlung, die die Haftung der Klebstoffe auf den Substraten ermöglichen soll, unter Verwendung dem erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoffen, gefügt werden können.

In den Fig. 1 bis 3 wird der prinzipielle Aufbau der Verbindung einer Lichtscheibe oder Streuscheibe eines Kraftfahrzeuges mit einem Gehäuse 6 wiedergegeben.

Die Streuscheibe 1 ist mit dem Lacksystem 3 zur Kratzfestausrüstung versehen. Hierzu wird die Streuscheibe 1 in einem Abdeckrahmen 2 positioniert und der Lack 3 auf die gewünschte Oberfläche mittels der Spritzdüse 4

aufgebracht.

Anschließend wird, wie in Fig. 2 dargestellt, der Lack entweder unter Wärme und/oder UV-Belichtung 5 zu einem duroplastischen Überzug ausgehärtet. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die UV-Härtung.

Bei dem Lackiervorgang muß davon ausgegangen werden, daß Lacknebel durch den Spalt zwischen Abdeckrahmen 2 und Streuscheibe 1, insbesondere auf den äußeren Streuscheibenfuß gelangt. In einem weiteren Arbeitsgang wird die gesamte Oberseite, die Fußaußenseite und mit abnehmender Intensität die Fußunter- und Innenseite der Lichtscheibe mit UV-Strahlung beaufschlagt.

In der Fig. 2 werden die verschiedenartigen Substratoberflächen der Streuscheibe dargestellt.

Der Lack 3 der Kratzfestausrüstung, der mittels UV-Belichtung 5 gehärtet werden soll, deckt einen überwiegenden Teil der Oberfläche der Streuscheibe 1 ab. In dem überwiegenden Teil der Oberfläche wird die Beschichtung ganzflächig aufgetragen sein und auch der vernetzenden UV-Strahlung ausgesetzt.

Im Bereich a) der Fig. 2 ist davon auszugehen, daß eine ganzflächige Beschichtung der Oberfläche der Streuscheibe 1 mit dem Lack vorliegt, der jedoch nicht der maximalen Intensität der UV-Belichtung 5 ausgesetzt wird aber dennoch vernetzt ist. Hieran schließt sich der Bereich b) an, in dem die Oberfläche der Streuscheibe 1 vollständig mit dem Lack beschichtet ist, der an dieser Stelle auch der maximalen UV-Belichtung 5 ausgesetzt wird.

Bedingt durch die Positionierung in einem Abdeckrahmen 2 wird weiterhin ein Oberflächenbereich c) vorhanden sein, in dem die Oberfläche der Streuscheibe 1 nur partiell beschichtet ist, wobei diese Beschichtung durch die UV-Belichtung 5 auch vernetzt wird. Hieran schließt sich der nichtbeschichtete Oberflächenbereich d) an, der nicht beschichtet, jedoch der UV-Bestrahlung ausgesetzt ist.

An der Unterseite des Streuscheibenfußes sowie an der innenliegenden Rückseite der Streuscheibe 1 wird ein weiterer Bereich der Oberfläche der Streuscheibe 1 weder beschichtet noch bestrahlt werden.

In der Fig. 3 wird die fertige Verbindung der mit einer Kratzfestausrüstung 3 versehenen Kunststoffstreuscheibe 1 mit dem Lampengehäuse 6 über den Kleber 7 beschrieben.

Damit durch eine Dichtungsmasse 7 eine ausreichende Dichtigkeit des Scheinwerfers gewährleistet werden kann, darf diese sich nicht von den verschiedenen Substratoberflächen lösen, und zwar auch bei der Einwirkung von Medien wie Wasser, Reinigungslösungen, Konservieren und Entkonservieren.

Die Adhäsion der erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoffe liegt auf einem so hohen Niveau, daß bei den üblichen Gebrauchstemperaturen von Kraftfahrzeugen keine Ablösung von den Substraten erfolgt. Darüber hinaus läßt sich die Masse nicht aus dem Fügspalt verdrängen. Die Festigkeit bei Gebrauchstemperaturen ist, gegenüber herkömmlichen Hotmelts, deutlich erhöht. Die erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoffe besitzen die Fähigkeit höhere adhäsive als kohäsive Kräfte zu übertragen, so daß bei zerstörenden Prüfungen bevorzugt Kohäsionsbrüche auftreten.

Bei sehr tiefen Temperaturen, beispielsweise bei -30°C ist der Heißschmelzklebstoff noch nicht spröde oder zu hart, da sonst die Fähigkeit, Kräfte kohäsiv zu übertragen, plötzlich stark zunimmt, ohne daß die Adhäsion im selben Masse ansteigen könnte. Eine ausreichende Kälteflexibilität ist daher erfindungsgemäß erforderlich.

Für die Verarbeitung ist dagegen wichtig, daß die Masse oberhalb der maximal anzunehmenden Gebrauchstemperatur fließfähig genug ist, um von den gebräuchlichen Auftragsanlagen für Heißschmelzklebstoffe gefördert zu werden.

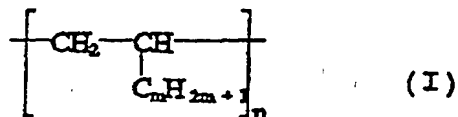
Ein herkömmlicher Heißschmelzklebstoff kann bei gegebener ausreichender Festigkeit bei Raumtemperatur nicht Tankanlagenverarbeitbar sein. Erst durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Komponenten, Polyisobutylene für die Kälteflexibilität, Harze für die Haftung auf den Substraten, thermoplastische Elastomere für die kohäsive Festigkeit und die Schmelzflüssigkeit in Kombination mit gegebenenfalls gepfropften α -Polyolefinen kann das gewünschte Eigenschaftsprofil gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten werden.

Thermoplastische Elastomere an sich sind im Stand der Technik bekannt. Hierunter versteht man Polymere, auch thermoplastische Kautschuke genannt, die im Idealfall eine Kombination der Gebrauchseigenschaften von Elastomeren und den Verarbeitungseigenschaften von Thermoplasten besitzen.

Dies kann erreicht werden, wenn in den entsprechenden Kunststoffen gleichzeitig weiche und elastische Segmente mit hoher Dehnbarkeit und niedriger Glasübergangstemperatur sowie harte kristallisierbare Segmente mit geringer Dehnbarkeit, hoher Glasübergangstemperatur und Neigung zur Assoziatbildung vorliegen. Kennzeichnend für thermoplastische Elastomere sind thermolabile reversible spaltbare Vernetzungsstellen, meist physikalischer aber auch chemischer Art. Erfindungsgemäß sind die thermoplastischen Elastomere bevorzugt physikalischer Natur ausgewählt aus Styroltypen, insbesondere SBS, SIS, SEBS und SEPS sowie aus Elastomerlegierungen, insbesondere EPDM/PP, NR/PP, EVA/PVDC und NBR/PP sowie aus Polyurethanen, Polyetherestern und Polyetheramiden. Die thermoplastischen Elastomere bewirken insbesondere die kohäsive Festigkeit der erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoffe.

Besonders die kohäsive Festigkeit kann durch den erfindungsgemäßen Einsatz von gegebenenfalls gepfropften thermoplastischen Elastomeren erhöht werden, wenn nach der Verarbeitung des Heißschmelzklebstoffs durch diese eine chemische Nachvernetzung stattfindet. Erfindungsgemäß wird dadurch die kohäsive Festigkeit bei erhöhten Temperaturen deutlich verbessert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die gegebenenfalls gepfropften α -Polyolefine ausgewählt aus amorphen α -Polyolefinen, den Mono-, Co- oder Terpolymere der Monomeren Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen oder einem α -Polyolefin der allgemeinen Formel (I)



mit

$m = 0$ bis 15 und

$n = 5$ bis 2000

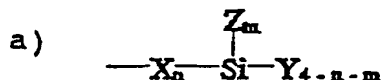
Diese Polyolefine bedingen die notwendige Haftung auf den Substraten. Besonders bevorzugt weisen die α -Polyolefine Teilkristallinität auf, so daß besonders bevorzugte α -Polyolefine insbesondere Polyethylen, Polypropylen und/oder Poly-1-buten hohe Taktizität in dem kristallinen Bereich aufweisen.

Gegebenenfalls können die eingangs definierten α -Polyolefine und die thermoplastischen Elastomere mit weiteren Verbindungen gepfropft werden. Besonders bevorzugt ist die statistische Pfropfung mit olefinisch ungesättigten Verbindungen, die insbesondere ausgewählt sind aus Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



wobei

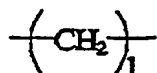
R_1 für Reste



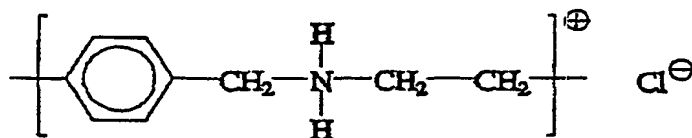
wobei

Z für Wasserstoff, einen Methylrest oder einen Phenylrest

X für



oder

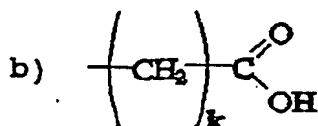


Y für eine beliebige hydrolysierbare Gruppe

m für eine ganze Zahl 0, 1 oder 2

n für eine ganze Zahl 0, 1 oder 2 und

l für eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 oder



k für eine ganze Zahl 0, 1 oder 2

R_2 für Wasserstoff oder Methyl

R_3 für einen Rest R_1 , Wasserstoff oder Methyl und

R_4 für Wasserstoff oder Methyl

steh n.

Der Anteil der gepropften α -Polyolefine kann erfindungsgemäß zwischen 0 und 50 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an α -Polyolefinen umfassen.

Der Anteil an gepropften thermoplastischen Elastomeren kann, bezogen auf den Gehalt an thermoplastischen Elastomeren 0 bis 100 Gew.-% betragen.

Neben den gegebenenfalls gepropften Polyolefinen sind die vorwiegend modifizierten aliphatischen Harze für die Haftung auf den Substraten besonders verantwortlich. Diese werden vorzugsweise ausgewählt aus den polymerisierten Monomeren des C_5 bis C_9 -Siedeschchnittes der Petroldestillation, die nicht, teilweise oder vollständig hydriert sind und natürlichen Kolophonumharzen und deren Modifikationen; Terpenharzen; Polyterpenharzen des β -Pinen, α -Pinen und/oder des δ -Limonen und Harzen erhältlich durch Copolymerisation von Terpen mit Monomeren aus dem C_5 bis C_9 -Schnitt der Petroldestillation und Terpenphenylharzen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyisobutylene sind, wie eingangs erwähnt, für die Kälteflexibilität verantwortlich. Definitionsgemäß schließen die Polyisobutylene im Sinne dieser Erfindung, insbesondere Polyisobutylenöle und copolymere Polyisobutylene ein. Besonders bevorzugt sind die Polyisobutylene aus dem homopolymeren Isobutylen, insbesondere aus Homopolymeren des Isobutylens mittleren Molekulargewichts, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie im Bereich von 20 000 bis 5 000 000 $g \times mol^{-1}$, Copolymeren des Isobutylens und eines konjugierten Diens in einer Menge von 0,3 bis 4,5 mol.-% bezogen auf das Copolymer und/oder Terpolymeren des Isobutylens, Divinylbenzols in einer Menge von 0,01 bis 4,5 mol.-% und dem genannten konjugierten Dien.

Die Kälteflexibilität wie die Schmelzviskosität werden durch die Öle wie die Oligomeren oder Polymeren des iso-Butens und 1-Butens mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 20 000 $g \times mol^{-1}$ bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie und durch Petroldestillation gewonnene und gegebenenfalls modifizierte naphthen- oder paraffinbasierte Öle in dem selben Molekulargewichtsbereich günstig beeinflusst. Der Anteil derartiger Öle sollte erfindungsgemäß im Bereich von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Heißschmelzklebstoff, liegen.

Neben den obengenannten organischen polymeren Kunststoffmaterialien können die erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoffe auch weitere Füllstoffe, sowie insbesondere aromatische Harze und/oder Stabilisatoren enthalten.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0 bis 40 Gew.-%, Füllstoffe und/oder 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0 bis 2,5 Gew.-% aromatische Harze und/oder Stabilisatoren.

Die Füllstoffe können insbesondere ausgewählt sein als anorganischen Füllstoffen, beispielsweise Calciumcarbonat, Dolomit, Titandioxid, Zinkoxid, Siliciumoxid, Schwerspat und Braunstein sowie aus organischen Füllstoffen, insbesondere Ruß.

Die in den erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoffen gegebenenfalls enthaltenen Stabilisatoren sind ausgewählt aus der Gruppe der Epoxide, sterisch gehinderten Phenolen, Aminen, Thioestern, Phosphiten sowie Triazinderivaten, Piperidinderivaten und Benzotriazolen.

Die erfindungsgemäßen Heißschmelzklebstoffe sind besonders zur Verbindung von glasartigen Kunststoffmaterialien mit thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoffmaterialien geeignet. Die zu fügenden Substrate im Kraftfahrzeugleuchten- und scheinwerferbereich umfassen insbesondere Polypropylen als Gehäusewerkstoff und Polymethylmethacrylat oder Polycarbonat als Material für die Streuscheiben oder Lichtscheiben. Ebenso können aber auch andere Kunststoffe dafür eingesetzt werden. Allen Abdichtungs- und Klebproblemen gleich bei Leuchten ist die originale beziehungsweise durch den vorausgegangenen Formgebungsprozeß vorgegebene Substratoberfläche, d. h. diese ist nicht wesentlich modifiziert.

Das ist bei Scheinwerfern mit Kunststoffstreuscheiben, bedingt durch die Kratzfestbeschichtung, anders. Hier muß auf eine Fülle von verschiedenen möglichen Substratoberflächen mit fließenden Eigenschaftensänderungen zwischen diesen eine ausreichende Haftung an dem Streuscheibenfuß erzeugt werden.

Ein weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt daher Fahrzeugleuchten oder Fahrzeugscheinwerfer umfassend eine Lichtscheibe aus glasartigem Kunststoffmaterial und ein Lampengehäuse aus thermoplastischem oder duroplastischem Kunststoffmaterial, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Lichtscheibe und das Lampengehäuse mit einem Heißschmelzklebstoff, wie oben definiert, verbunden ist.

Beispiele

Beispiel 1

In einem auf 150°C temperierten Zweiwelkenknetter wurde das nachstehend definierte Polyisobutylene oder der Butylkautschuk vorgelegt.

Dazu gab man etwa 1/4 der Gesamtmenge des nachstehend definierten, weichmachenden Öles und mischte etwa 30 min. Zu dieser homogenisierten Masse setzte man das thermoplastische Elastomer zu und mischte weitere 30 Minuten.

Danach wurden gegebenenfalls erforderliche Endblockharze, Füllstoffe und/oder Stabilisatoren zugesetzt und ein weiteres 1/4 der Gesamtmenge an weichmachenden Ölen zugesetzt und weitere 20 min gemischt.

Zu dieser Mischung gab man in zwei Portionen je die Hälfte an Klebharz und α -Polyolefinen, die gegebenenfalls gepropft sein können.

Diese Mischung wurde nach jeder Zugabe weitere 15 min geknetet.

Anschließend wurde der Rest also 1/2 der Gesamtmenge an weichmachenden Ölen zugesetzt und weitere 30 min gemischt, bis eine homogene Heißschmelzklebstoffmasse aus dem Knetter entnommen werden konnte.

Thermoplastisches Elastomer	10 Gew.-% Kraton®G1657,
α-Polyolefin	20 Gew.-% D-7682-138,
Klebeharz	30 Gew.-% Escorez®2101
Butylkautschuk	15 Gew.-% Butyl 100 und
weichmachendes Öl	25 Gew.-% Parapol®950.

5

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurden die folgenden Komponenten miteinander vermischt:

Thermoplastisches Elastomer	6,1 Gew.-% Tufprene®A,	10,
α-Polyolefin	20,1 Gew.-% P-1824-005,	
Klebeharz	37,5 Gew.-% Wingtack®86,	
Butylkautschuk	20,1 Gew.-% Butyl 100	
weichmachendes Öl	15,4 Gew.-% ParaminS®ECA 10788 und	15
organischer Füllstoff (Ruß)	0,8 Gew.-% Printex®75.	

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden die folgenden Bestandteile zusammengemischt:

Thermoplastisches Elastomer	9,3 Gew.-% Kraton®RP 6501,	
α-Polyolefin	32,5 Gew.-% D 7682-139,	
Klebeharz	21,1 Gew.-% Super STATAC®80,	
Polyisobutylen	17,4 Gew.-% Oppanol®B100,	25
Polyisobutylen	11,1 Gew.-% Oppanol®B10	
weichmachendes Öl	9,3 Gew.-% Oppanol®B3 und	
Anorganischer Füllstoff	9,3 Gew.-% Socal®U1S2K.	
(Calciumcarbonat)		30

Vergleichsbeispiel 1

Analog Beispiel 1 wurden die Ausgangskomponenten wie folgt zusammengemischt:

Thermoplastisches Elastomer	0,3 Gew.-% Finaprene®411,	35
α-Polyolefin	5 Gew.-% Vestoplast®520,	
Klebeharz	19,7 Gew.-% Zonatac®85 I,	
teilvernetzter Butylkautschuk	5 Gew.-% Butyl XL®30102,	
Polyisobutylen	5 Gew.-% Oppanol®B150,	
weichmachendes Öl	10 Gew.-% Oppanol®B3 und	40
weichmachendes Öl	15 Gew.-% Berulub®Fluid HC-400 und	
Anorganischer Füllstoff	40,0 Gew.-% Sikron®SH 300	
(Quarzmehl)		

Vergleichsbeispiel 2

45

Analog Beispiel 1 wurden unter Verwendung der folgenden Ausgangskomponenten wie folgt zusammengemischt:

Thermoplastisches Elastomer	9,7 Gew.-% Kraton®G1652,	50
	9 Gew.-% Kraton®RP6501,	
α-Polyolefin	13,6 Gew.-% D-7682-139,	
Klebeharz	22,5 Gew.-% Escorez®2101,	
Polyisobutylen	7,2 Gew.-% Oppanol®B100,	
Polyisobutylen	13,6 Gew.-% Oppanol®B10,	55
weichmachendes Öl	15,4 Gew.-% Oppanol®B3 und	
Anorganischer Füllstoff	9,0 Gew.-% Socal®U1S2K.	
(Calciumcarbonat)		

Vergleichsbeispiel 3

60

Analog Beispiel 1 wurden unter Verwendung der folgenden Ausgangskomponenten wie folgt zusammengemischt:

65

Thermoplastisches Elastomer
 α -Polyolefin
 Klebeharz
 Polyisobutylen
 Polyisobutylen
 Polyisobutylen
 weichmachendes Öl
 Anorganischer Füllstoff
 (Calciumcarbonat)

0 Gew.-%,
 15 Gew.-% P-1824-005,
 20 Gew.-% Escorez®2101,
 10 Gew.-% Oppanol®B150,
 10 Gew.-% Oppanol B100,
 10 Gew.-% Oppanol®B15
 15 Gew.-% Oppanol®B3 und
 20 Gew.-% Socal®U1S2K.

In den nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 wird als Maß für die Verarbeitbarkeit die Fließfähigkeit unter verarbeitungs-nahen Bedingungen dargestellt (Tabelle 1), die unterschiedliche Reversionsfähigkeit ohne und mit zusätzlicher Lastbeaufschlagung gezeigt (Tabelle 2) sowie die Zugfestigkeit und Anreißfestigkeit als Maß für die Ko-bzw. Adhäsion auf den unterschiedlichen Substraten dargestellt (Tabelle 3).

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	Vgl. 1	Vgl. 2	Vgl. 3
<u>Fließfähigkeit</u> 180°C [g/s] bei 1,5 bar Durchmesser = 4mm	2,1	2,2	4,0	7,6	1,0	7,9

Tabelle 2

Beispiel	1	2	3	Vgl. 1	Vgl. 2	Vgl. 3
<u>Reversion [%]</u> nach 200 % Ver- streckung ohne Last	92	88	75	60	96	26
<u>Reversion [%]</u> nach 200 % Ver- streckung mit Last 4,5 mN · mm ⁻²	88	70	68	-40	94	Reißt inner- halb der Prüf- dauer

Tabelle 3

Beispiel	1		2		3		Vgl. 1		Vgl. 2		Vgl. 3		
<u>Max. Zugfestigkeit</u> [N/mm ²] auf verschiedenen Substraten:	0,61	K	0,81	K	K	0,70	K	0,09	K+K*	0,33	K+A	0,34	K
	0,41	K+K*	0,89	K	K	0,70	K	0,08	K+K*	0,33	K+A	0,36	K
	0,51	K	0,80	K	K	0,67	K	0,08	K+K*	0,32	K+A	0,27	K+K*
	0,51	K	0,66	K+K*	K+K*	0,68	K	0,13	K	0,33	K+A	0,32	K+K*
<u>Max. Anrissfestigkeit</u> [kJ/m ²] auf verschiedenen Substraten:	8,5	K*	6,4	K+K*	K+K*	7,5	K+K*	3,2	K	>15,0	K	4,3	K+A
	9,6	K+K*	12,8	K+K*	K+K*	8,5	K	3,2	K	>15,0	K	5,3	K+K*
	6,9	K+K*	1,6	K*	K*	6,4	K*	3,2	K	3,2	A	6,4	K
	12,8	K+K*	3,2	K*	K*	7,5	K+K*	3,2	K+A	5,3	A	6,4	K

Dabei bedeutet K = Kohäsionsversagen, A = Adhäsionsversagen, K* = Kohäsiver Bruch in der Grenzfläche
Die Meßwerte wurden 24 h nach dem Fügen aufgenommen

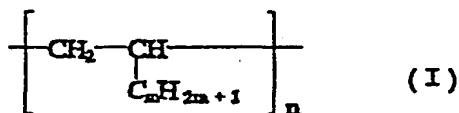
Patentansprüche

1. Heißschmelzklebstoffe zum Verbinden von glasartigen Kunststoffmaterialien mit thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoffmaterialien enthaltend:

- 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, gegebenenfalls gepfropfte thermoplastische Elastomere,
- 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, gegebenenfalls gepfropfte α -Polyolefine
- 5 bis 45 Gew.-%, insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, Klebharze und
- 5 bis 55 Gew.-%, insbesondere 15 bis 45 Gew.-%, Polyisobutylene.

2. Heißschmelzklebstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Elastomere ausgewählt sind aus Styroltypen, insbesondere SBS, SIS, SEBS und SEPS; Elastomerlegierungen, insbesondere EPDM/PP, NR/PP, EVA/PVDC und NBR/PP; Polyurethan; Polyetherestern und Polyamiden.

3. Heißschmelzklebstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gegebenenfalls gefropften α -Polyolefine ausgewählt sind aus amorphen α -Polyolefinen, den Mono-, Co- oder Terpolymere der Monomeren Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen oder einem α -Polyolefin der allgemeinen Formel (I)



mit

$m = 0$ bis 15 und

$n = 5$ bis 2000

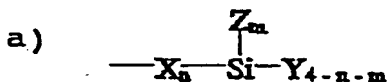
4. Heißschmelzklebstoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die α -Polyolefine Teilkristallinität aufweisen und insbesondere Polyethylen, Polypropylen und/oder Poly-1-Buten, die in den kristallinen Bereichen hohe Taktizität aufweisen.

5. Heißschmelzklebstoffe nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die α -Polyolefine mit olefinisch ungesättigten Verbindungen statistisch gefropft werden, die insbesondere ausgewählt sind aus Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



wobei

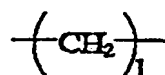
R_1 für Reste



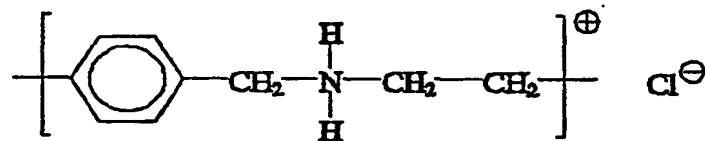
wobei

Z für Wasserstoff, einen Methylrest oder einen Phenylrest

X für



oder

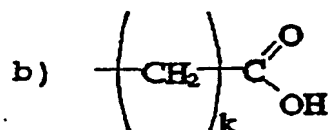


Y für eine beliebige hydrolysierbare Gruppe

m für eine ganze Zahl 0, 1 oder 2

n für eine ganze Zahl 0, 1 oder 2 und

l für eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 oder



k für eine ganze Zahl 0, 1 oder 2

R_2 für Wasserstoff oder Methyl

R_3 für einen Rest R_1 , Wasserstoff oder Methyl und

R₄ für Wasserstoff oder Methyl stehen.

6. Heißschmelzklebstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an gepfropften α -Polyolefinen 0 bis 50 Gew.-% bezogen auf den Gesamtgehalt an α -Polyolefinen beträgt.
7. Heißschmelzklebstoffe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Elastomere mit olefinisch ungesättigten Verbindungen statistisch gepfropft werden, die insbesondere ausgewählt sind aus Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Verbindungen der allgemeinen Formel (II).
8. Heißschmelzklebstoffe nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an gepfropften thermoplastischen Elastomeren, bezogen auf den Gesamtgehalt der thermoplastischen Elastomeren 0 bis 100 Gew.-% beträgt.
9. Heißschmelzklebstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebharze ausgewählt sind aus polymerisierten Monomeren des petrochemischen C₅ bis C₉-Siedeschnitts, die nicht, teilweise oder vollständig hydriert sind und natürlichen Kolophonharzen und deren Modifikationen; Terpenharzen; Polyterpenharzen des β -Pinen, α -Pinen und/oder des δ -Limonen und Harzen erhältlich durch Copolymerisation von Terpen mit Monomeren aus dem C₅ bis C₉-Schnitt der Petroldestillation und Terpenphenolharzen.
10. Heißschmelzklebstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Polyisobutylene aufweisen, insbesondere ausgewählt aus Homopolymeren des Isobutylen mittleren Molekulargewichts, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie im Bereich von 20 000 bis 5 000 000 g \times mol⁻¹, Copolymeren des Isobutylen und eines konjugierten Diens in einer Menge von 0,3 bis 4,5 mol.-% bezogen auf das Copolymer und/oder Terpolymeren des Isobutylen, Divinylbenzols in einer Menge von 0,01 bis 4,5 mol.-% und dem genannten konjugierten Dien.
11. Heißschmelzklebstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisobutylene ausgewählt sind aus Polyisobutylölen, insbesondere Oligomeren oder Polymeren des iso-Butylen oder 1-Buten und durch Petroldestillation gewonnenen, gegebenenfalls modifizierten naphthen- oder paraffinbasischen Öle mit einem mittleren Molekulargewicht, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie im Bereich von 200 bis 20 000 g \times mol⁻¹.
12. Heißschmelzklebstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - e) 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0 bis 40 Gew.-%, Füllstoffe und/oder
 - f) 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0 bis 2,5 Gew.-% aromatische Harze und/oder Stabilisatoren enthalten.
13. Heißschmelzklebstoffe nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffe ausgewählt sind aus anorganischen Füllstoffen, insbesondere Calciumcarbonat, Dolomit, Titandioxid, Zinkoxid, Siliciumoxid, Schwespat und Braunstein und organischen Füllstoffen, insbesondere Ruß.
14. Heißschmelzklebstoffe nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisatoren ausgewählt sind aus der Gruppe der Epoxide, sterisch gehinderten Phenole, Amine, Thioester, Phosphite sowie Triazin-derivate, Piperidinderivate und Benzotriazolen.
15. Verwendung von Heißschmelzklebstoffen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, zur Verbindung von glasartigen Kunststoffmaterialien mit thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoffmaterialien.
16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die glasartigen Kunststoffmaterialien ausgewählt sind aus Polymethylmethacrylat oder Polycarbonat und insbesondere die thermoplastischen Kunststoffmaterialien ausgewählt sind aus Polypropylen.
17. Verwendung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß man Lichtscheiben oder Streuscheiben mit Lampengehäusen von Fahrzeugleuchten oder Fahrzeugscheinwerfern verbindet.
18. Fahrzeugleuchten oder Fahrzeugscheinwerfer umfassend Lichtscheiben oder Streuscheiben, insbesondere mit Kratzfestausrüstung, aus glasartigem Kunststoffmaterial und Lampengehäuse aus thermoplastischem oder duroplastischem Kunststoffmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtscheiben oder Streuscheiben und Lampengehäuse mit einem Heißschmelzklebstoff wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 definiert, verbunden sind.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Fig.1

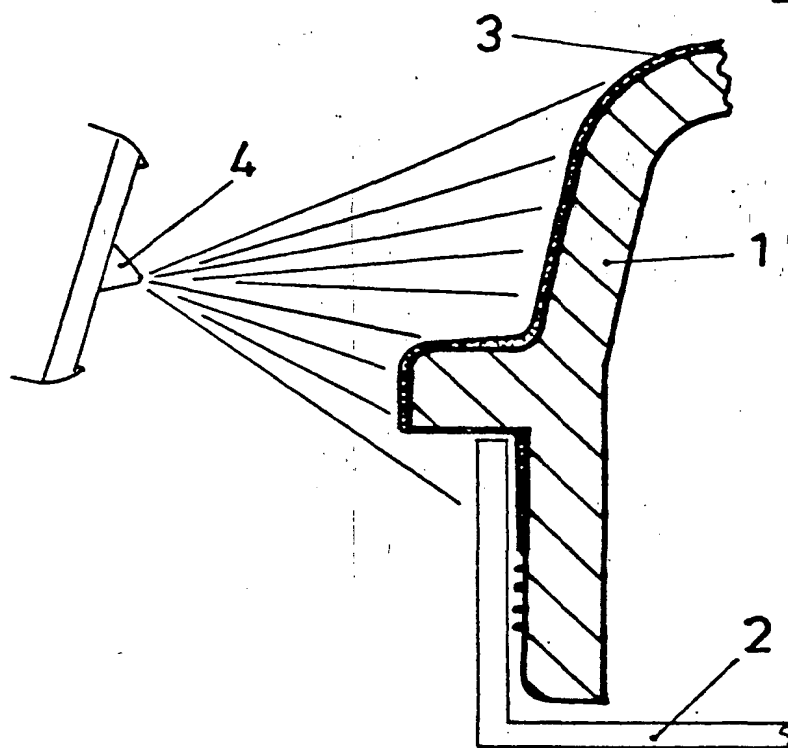


Fig.2

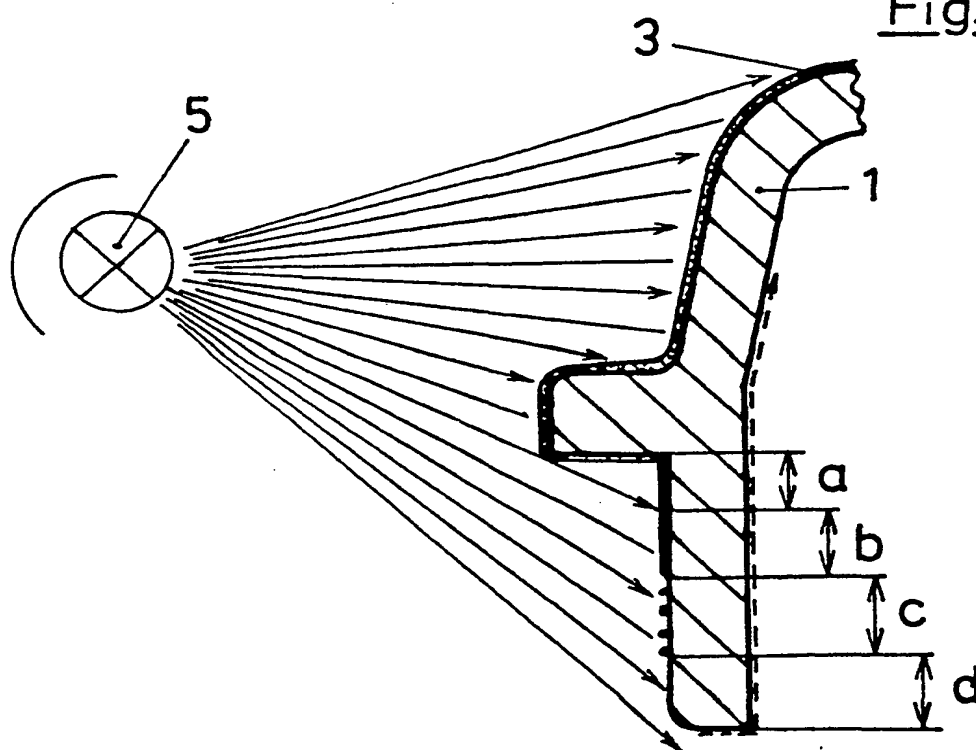


Fig. 3

